

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-097010

(43)Date of publication of application : 02.04.2002

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
B82B 3/00

(21)Application number : 2000-286109

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP  
UNIV NAGOYA  
NEC CORP

(22)Date of filing : 20.09.2000

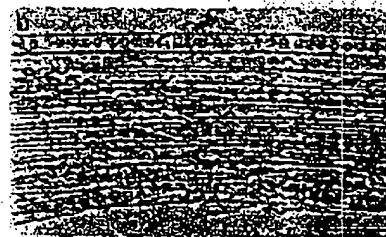
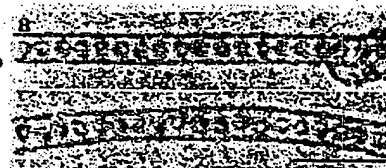
(72)Inventor : IJIMA SUMIO  
BANDO TOSHIHARU  
SUENAGA KAZUTOMO  
HIRAHARA YOSHIO  
OKAZAKI TOSHIYA  
SHINOHARA HISANORI

## (54) METHOD FOR MAKING HYBRID MONOLAYERED CARBON NANOTUBE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for making a hybrid monolayered carbon nanotube that can include a dopant substance in a monolayered carbon nanotube with a perforation and is useful for making a substance having a new nano structure.

SOLUTION: The hybrid monolayered carbon nanotube, which includes the dopant substance in the monolayered carbon nanotube, is made by keeping the monolayered carbon nanotube with a perforation and the dopant substance under vacuum pressure at the processing temperature as the dopant substance changes to a vapor.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-97010

(P2002-97010A)

(43) 公開日 平成14年4月2日 (2002. 4. 2)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F 1

テーマコード (参考)

C 0 1 B 31/02

1 0 1

C 0 1 B 31/02

1 0 1 F 4G046

B 8 2 B 3/00

B 8 2 B 3/00

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-286109 (P2000-286109)

(22) 出願日 平成12年9月20日 (2000. 9. 20)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 391012224

名古屋大学長

愛知県名古屋市千種区不老町 (番地なし)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

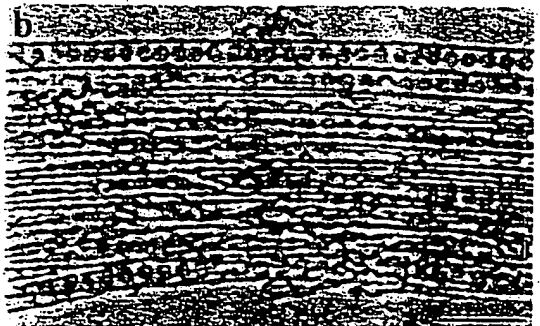
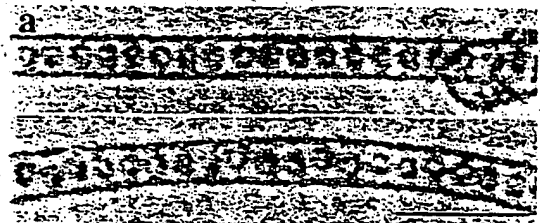
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハイブリッド単層カーボンナノチューブの作製方法

(57) 【要約】

【課題】 新しいナノ構造物質の創製に有用で、開孔を有する単層カーボンナノチューブにドーパント物質を内包させることのできるハイブリッド単層カーボンナノチューブの作製方法を提供する。

【解決手段】 開孔を有する単層カーボンナノチューブとドーパント物質を、真空減圧下で、ドーパント物質が蒸気となる処理温度に保持することで、ドーパント物質が単層カーボンナノチューブに内包されたハイブリッド単層カーボンナノチューブを作製する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 開孔を有する単層カーボンナノチューブとドーパント物質を、真空減圧下において、ドーパント物質が蒸気となる処理温度に保持することで、ドーパント物質を単層カーボンナノチューブに内包させることを特徴とするハイブリッド単層カーボンナノチューブの作製方法。

【請求項2】 ドーパント物質が、炭素クラスター、金属内包フラーレン、金属、水素、ホウ素、窒素、酸素等の元素、気体、有機物、有機金属化合物、錯体、無機固体化合物のいずれか1種または2種以上であることを特徴とする請求項1記載のハイブリッド単層カーボンナノチューブの作製方法。

【請求項3】 ドーパント物質が金属内包フラーレンであるとき、処理温度を400～800℃とすることを特徴とする請求項1記載のハイブリッド単層カーボンナノチューブの作製方法。

【請求項4】 ドーパント物質がフェロセンであるとき、処理温度を150～250℃とすることを特徴とする請求項1記載のハイブリッド単層カーボンナノチューブの作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、ハイブリッド単層カーボンナノチューブの作製方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、新しいナノ構造物質の創製に有用で、開孔を有する単層カーボンナノチューブにドーパント物質を内包させることのできるハイブリッド単層カーボンナノチューブの作製方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】カーボンナノチューブは、エネルギー分野を始め、情報通信、航空・宇宙、生体・医療等の幅広い分野で、次世代の高機能材料として注目されている物質である。このカーボンナノチューブには、チューブを形成するグラファイトシートが一層である、いわゆる単層カーボンナノチューブ(SWNT)と、グラファイトシートの円筒が多数入れ子状に重なった多層カーボンナノチューブ(MWNT)とがある。カーボンナノチューブの持つ電子放出機能、水素吸蔵機能、磁気機能等を効率よく応用するための研究および開発においては、カーボンナノチューブの構造の単純化とその特異な性質から、主にSWNTが用いられている。

【0003】そして近年では、SWNTを様々な加工することで、化学的または物理的に修飾した新しいナノ構造物質の創製や、その応用のための研究が活発に行われている。

【0004】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、情報通信ならびに化学工業等の広い分野で使用

される可能性を秘めた新しいナノ構造物質の創製に有用で、開孔を有する単層カーボンナノチューブにドーパント物質をドーブさせることのできるハイブリッド単層カーボンナノチューブの作製方法を提供することを課題としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

【0006】すなわち、まず第1には、この出願の発明は、開孔を有する単層カーボンナノチューブとドーパント物質を、真空減圧下において、ドーパント物質が蒸気となる処理温度に保持することで、ドーパント物質を単層カーボンナノチューブに内包させることを特徴とするハイブリッド単層カーボンナノチューブの作製方法を提供する。

【0007】そして第2には、この出願の発明は、上記第1の発明において、ドーパント物質が、炭素クラスター、金属内包フラーレン、金属、水素、ホウ素、窒素、酸素等の元素、気体、有機物、有機金属化合物、錯体、無機固体化合物のいずれか1種または2種以上であることを特徴とするハイブリッド単層カーボンナノチューブの作製方法を、第3には、ドーパント物質が金属内包フラーレンであるとき、処理温度を400～800℃とすることを特徴とするハイブリッド単層カーボンナノチューブの作製方法を、第4には、ドーパント物質がフェロセンであるとき、処理温度を150～250℃とすることを特徴とするハイブリッド単層カーボンナノチューブの作製方法を提供する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0009】まず、この出願の発明が提供するハイブリッド単層カーボンナノチューブの作製方法は、開孔を有する単層カーボンナノチューブとドーパント物質を、真空減圧下において、ドーパント物質が蒸気となる処理温度で保持することで、ドーパント物質を単層カーボンナノチューブに内包させるようにしている。

【0010】出発材料として用いる単層カーボンナノチューブは、開孔を有するものを使用する。用いる単層カーボンナノチューブの径および長さ等に制限はなく、単層カーボンナノチューブの内部容量は内包させる物質によって任意のものとすることができる。単層カーボンナノチューブの開孔については、単層カーボンナノチューブの端部のキャップが取れて形成されたものや、単層カーボンナノチューブの管壁のC-C結合が切断されて形成されたものがある。この開孔は、例えば、この出願の発明者らが提案している単層カーボンナノチューブの開孔法等により設けることができる。開孔していない単層

カーボンナノチューブを用いる場合には、生成物としてのハイブリッド単層カーボンナノチューブの収量が極めて少なくなってしまうことが確認されており、好ましくない。

【0011】この出願の発明においては、ドーパント物質として、例えば、フラーレン、スーパーフラーレン等の各種の炭素クラスターおよびそれらが金属原子を内包した金属内包フラーレン、アルカリ金属、遷移金属等の各種金属、水素、ホウ素、窒素、酸素等の元素、一酸化炭素、一酸化窒素、不活性ガスあるいは有毒ガス等の気体、芳香族化合物等の有機物、フェロセン等に代表される有機金属化合物、有機金属錯体や無機金属錯体、無機固体化合物等のいずれか1種または2種以上を用いることができる。

【0012】このような開孔を有する単層カーボンナノチューブとドーパント物質を、真空減圧下において、ドーパント物質が蒸気となる処理温度に保持する。処理容器としては、表面が単層カーボンナノチューブおよびドーパント物質と反応しない非反応性のもの、たとえば、ガラス管等を用いることができる。

【0013】この出願の発明において、真空減圧下とは、 $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$ Torr程度とする。また、処理温度は、ドーパント物質が気体として安定に存在する温度範囲であり、対象とするドーパント物質によって異なる。具体的には、処理温度は、ドーパント物質の気化温度を下限とし、分解温度を上限とする温度範囲として考慮することができる。さらには、得られたハイブリッド単層カーボンナノチューブの利用温度よりも高い温度で処理することが好ましい。

【0014】上記の温度範囲では、ドーパント物質は蒸気となり、開孔している単層カーボンナノチューブに触れて、単層カーボンナノチューブの開孔部より内部に取り込まれる。これによって、単層カーボンナノチューブとドーパント物質との複合体としてのハイブリッド単層カーボンナノチューブを得ることができる。

【0015】より具体的に、ドーパント物質として、例えば、 $\text{La}@\text{C}_{70}$ 、 $\text{La}@\text{C}_{82}$ 、 $\text{La}@\text{C}_{84}$ 、 $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ 、 $\text{Y}@\text{C}_{82}$ 、 $\text{Y}_2@\text{C}_{84}$ 、 $\text{Sc}@\text{C}_{82}$ 、 $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$ 等の金属内包フラーレンを用いるときには、処理温度を400~800℃とすることが好ましい例として示される。なお、前記の記号@は一般に内包を意味し、例えば、 $\text{M}@\text{C}_n$ は、フラーレン $\text{C}_n$ に金属Mが内包された金属内包フラーレンを示す。

【0016】また、ドーパント物質として、例えば、フェロセンや、1, 1'-ビス[(3-カルボキシプロパノイル)フェロセン]、1, 1'-ビス[3-(メトキシカルボニル)プロパノイル]フェロセン等のフェロセン誘導体を用いるときには、処理温度を150~250℃とすることが好ましい例として示される。

【0017】上記のような処理温度における保持時間

は、ハイブリッド単層カーボンナノチューブの収率に影響を与えるため、ハイブリッド単層カーボンナノチューブの収率を考慮して決定することができる。処理時間と収率との関係は、用いる単層カーボンナノチューブやドーパント物質によっても異なるが、たとえば、 $\text{C}_{80}$ を内包したハイブリッド単層カーボンナノチューブである( $\text{C}_{80}$ )<sub>n</sub>@SWNTを製造する場合、400℃で12時間反応させたときの( $\text{C}_{80}$ )<sub>n</sub>@SWNTの収率は50~60%であり、400℃で50時間とさらに十分反応させたときの収率はほぼ100%であった。

【0018】この出願の発明におけるハイブリッド単層カーボンナノチューブは、十分に反応させることで、単層カーボンナノチューブの内部にそれ以上のドーピングができなくなるまでドーパント物質が取り込まれた状態で得られる。すなわち、このハイブリッド単層カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ内にドーピング物質が密に充填されたものとして得られる。

【0019】また、この出願の発明におけるドーパント物質の内包は、ハイブリッド単層カーボンナノチューブの利用温度よりも高い温度で行われるため、利用温度にまで温度を低下させたときに、ドーパント物質と単層カーボンナノチューブとの間に引力的な相互作用が生じ、あたかも開孔部が塞がったかのように安定する。すなわち、安定したハイブリッド単層カーボンナノチューブを得ることができる。

【0020】そして、このハイブリッド単層カーボンナノチューブは、内包するドーパント物質により、電気的特性、磁気的特性等の各種特性が大きく変化または付与される。すなわち、目的とする機能に応じて適切なドーパント物質を選択することで、化学的または物理的に修飾した新しいナノ構造物質の創製が期待できる。また、有機物と無機物とを融合した新しい機能性材料の創製等にも有用となる。

【0021】以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

#### 【0022】

【実施例】(実施例1) 単層カーボンナノチューブ(SWNT)を、1200℃、500Torr、純Ar気流下で、Fe-Ni (0.6-0.6%atomic)を含む複合体カーボンターゲットにNd:YAGパルスレーザーを照射することで、束状体として発生させた。この束状のSWNTを、直ちに500℃、5%純O<sub>2</sub>-純Ar気流下の別の炉に入れてSWNT中のアモルファスカarbonを消失させ、さらに触媒物質とともに130℃の硝酸中を8時間還流させることで残留しているアモルファスカarbonを除去した。このようにして得たSWNTを、420℃の乾燥空气中で20分間熱処理することで開孔させた。

【0023】ドーパント物質としてはGd@C<sub>82</sub>を用いた。Gd@C<sub>82</sub>は、55~65Torr、17l/mi

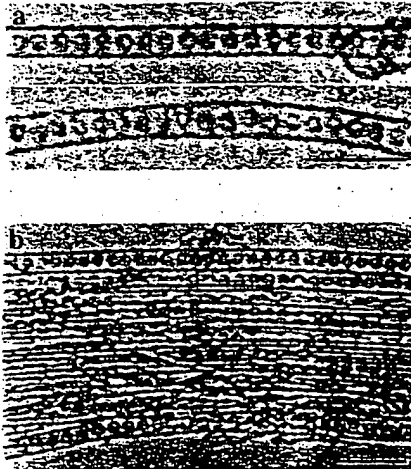
n. のヘリウムガス気流下で、Gd/グラファイト複合材ロッド (15×15×300mm, 0.8%atomic, 東洋炭素(株)製) に500A, 21Vの直流電流を流してアーク放電させて、Gd@C<sub>82</sub>を始めとする数種のカドリウム内包金属フラーレンを含むすずとして発生させ、このすずをソックスレー抽出およびHPLCで単離することで得た。得られたGd@C<sub>82</sub>は、LD-TOF質量分析によると、純度99.9%であった。

【0024】開孔したSWNTの入ったガラスアンプルに、Gd@C<sub>82</sub>を入れて真空封入し、500℃で24時間保持した。その後、ガラス管中の物質を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、図1の(a)および(b)に示したように、SWNT内にGd@C<sub>82</sub>が内包されたハイブリッド単層カーボンナノチューブ (Gd@C<sub>82</sub>)<sub>n</sub>SWNTが生成しているのが確認された。(Gd@C<sub>82</sub>)<sub>n</sub>@SWNTの総収率は極めて高く、70%以上であった。

(実施例2) 実施例1と同様に、ガラス管内に、開孔処理を施したSWNTとC<sub>60</sub>フラーレンを入れて、真空封入した。これをおよそ400℃に加熱して、C<sub>60</sub>フラーレンの蒸気がSWNTに触れるようにした。この時の保持時間は24時間であった。

【0025】その後、ガラス管中の物質を観察したところ、図2に示したように、SWNTの内部にC<sub>60</sub>フラーレンが内包された、ハイブリッド単層カーボンナノチューブが生成しているのが確認された。

【図1】



(実施例3) 実施例1と同様に、ガラス管内に開孔処理を施したSWNTとフェロセンを入れて真空封入した。これをおよそ170℃で24時間保持して、フェロセンの蒸気がSWNTに触れるようにして反応させた。

【0026】その後、ガラス管中の物質を観察したところ、SWNT内部にフェロセンが複合化された、ハイブリッド単層カーボンナノチューブが生成しているのが確認された。

【0027】もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0028】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、新しいナノ構造物質の創製に有用で、開孔を有する単層カーボンナノチューブにドーバント物質を内包したハイブリッド単層カーボンナノチューブの作製方法が提供される。

【0029】

【図面の簡単な説明】

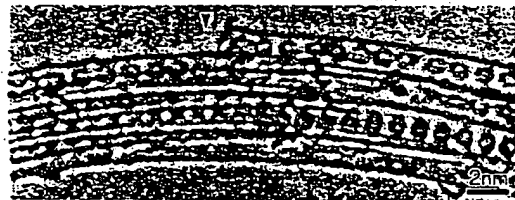
【0030】

【図1】実施例において得られた (Gd@C<sub>82</sub>)<sub>n</sub>SWNTのTEM像を例示した図である。

【0031】

【図2】実施例において得られた (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub>SWNTのTEM像を例示した図である。

【図2】



## フロントページの続き

(72)発明者 坂東 俊治  
愛知県日進市赤池 5-1305 アクトピア赤  
池 I I-201

(72)発明者 末永 和知  
愛知県名古屋市中白区中平 1-603 アム  
ール中平601

(72)発明者 平原 佳織  
愛知県日進市梅森台 1-45 コーポ梅五  
203

(72)発明者 岡崎 俊也  
愛知県名古屋市昭和区神村町 1-31-1  
ユーハウスドーム四ツ谷1004

(72)発明者 篠原 久典  
愛知県名古屋市中白区植田本町 3-917

Fターム(参考) 4G046 CB01 CC03